

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-13047

(P2001-13047A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl.⁷G 0 1 N 1/28
1/00
27/12
30/00

識別記号

1 0 1

F I

G 0 1 N 1/28
1/00
27/12
30/00テ-ヤ-ト⁷(参考)L 2 G 0 4 6
1 0 1 S
A
E

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-184818

(22)出願日

平成11年6月30日(1999.6.30)

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 木下 太生

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所内

(74)代理人 100085464

弁理士 野口 繁雄

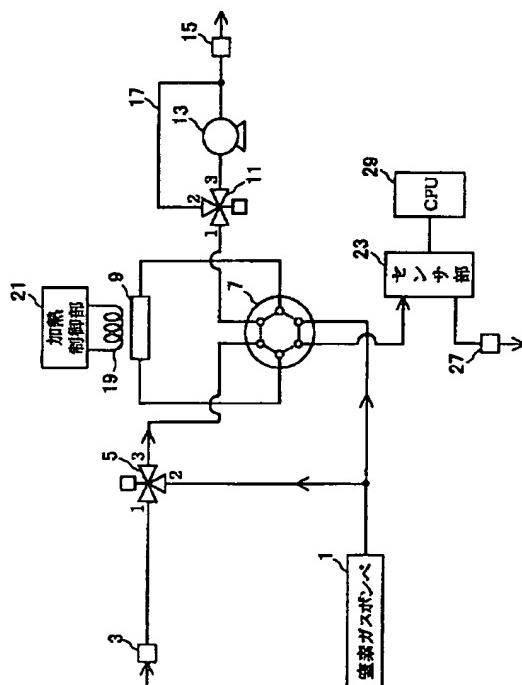
F ターム(参考) 2G046 AA01 BA09 EB01 FA01 FB02

(54)【発明の名称】 におい測定装置

(57)【要約】

【課題】 サンプルガス中のにおい成分を適当な水分量で測定する。

【解決手段】 六方ロータリーバルブ7を実線の位置にし、バルブ5を1-3側に接続し、バルブ11を1-3側に接続し、ポンプ13を作動させてサンプルガスを捕集管9に吸引してにおい成分及び水分を捕集管9に捕集する。次に、バルブ5を2-3側に切り換える、バルブ11を1-2側に切り換えて、CPU29により導入時間を調節して窒素ガスを捕集管9に導入し、捕集管9内の水分量を調節する。次に、六方ロータリーバルブ7を破線位置に切り換え、加熱制御部21によりヒータ19を加熱して捕集管9の吸着剤からにおい成分及び水分を熱脱離させ、窒素ガスボンベ1により捕集管9に窒素ガスを供給して捕集管9からにおい成分を追い出し、センサ部23に送る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1つ又は複数個のガスセンサと、サンプルガス中のにおい成分を吸着する捕集剤が充填され、におい成分を吸着した後に脱離させて前記ガスセンサに導く捕集部と、捕集部に乾燥ガスを供給する乾燥ガス供給部と、を備えたにおい測定装置において、前記捕集部に吸着したにおい成分を脱離させる前に、前記捕集部に乾燥ガスを供給する時間を調節して、前記捕集部ににおい成分とともに捕集されている水分を一部脱離させて水分量を調節する制御部を備えたことを特徴とするにおい測定装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、1つ又は複数個のガスセンサと、サンプルガス中のにおい成分を吸着する捕集剤が充填され、におい成分を吸着した後に脱離させてガスセンサに導く捕集部と、捕集部に乾燥ガスを供給する乾燥ガス供給部とを備えたにおい測定装置に関するものである。このようなにおい測定装置は、消臭、芳香、食品の管理、悪臭の測定などの分野において、においを同定又は識別するために用いられる。

【0002】

【従来の技術】 ガスセンサとしては、金属酸化物半導体センサ、導電性高分子センサ、水晶振動子やSAW (Surface Acoustic Wave: 表面弾性波) デバイスの表面にガス吸着膜を形成したセンサなどがある。金属酸化物半導体を用いたガスセンサでは、サンプルガス中のにおい成分の酸化還元反応により酸化物半導体の電気抵抗が変化する現象を利用する。導電性高分子を用いたガスセンサでは、におい成分の吸着により導電性高分子の導電率が変化する現象を利用する。水晶振動子やSAWデバイスの表面にガス吸着膜を形成したセンサでは、ガス吸着膜へのにおい成分の吸着による重量変化に伴い振動数が変化する現象を利用する。

【0003】 このような現象を利用してサンプルガス中のにおい成分を測定するにおい測定装置は、1つ又はにおい成分に対する応答特性の異なる複数個のガスセンサを備えており、ガスセンサからの検出信号をそのまま表示するか、又は複数個のガスセンサの検出信号を多变量解析に持ち込む、いわゆるケモメトリクス（化学的計量法）と呼ばれる技術を応用してサンプルガス中のにおい成分を測定している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のガスセンサを用いたにおい測定装置は、一般に水分（湿度）に対する感度が大きく、におい成分よりも測定雰囲気による湿度影響が大きいため、測定再現性が低いという欠点がある。そのため、一定湿度の無臭ガスをキャリアガスとして供給してサンプルガス中の水分の影響を相対的に下げたり、一度サンプルガスを捕集剤で捕集してから乾

燥させるなどの方法をとっている。

【0005】 しかし一方、においの感じ方は水分量と密接な関係があると報告されている（「湿度とにおいの関係について」 清水則夫ほか、空気調和・衛生工学会学術公演会前刷集、153-156、1998、「エアコンに付着するにおい」 佐藤重幸ほか、日本味とにおい学会誌、5(3)311-314、1998）。そのため、捕集したにおい成分を完全に乾燥させて水分の影響を全くなくならせると、人間の官能との相関がとれなくなるという問題が生じる。

【0006】 また、一定湿度のキャリアガスを用いる方法では、キャリアガス中の水分に対してにおい成分の出力が相対的に小さくなり、さらにキャリアガス中の水分を一定に保つことは難しいので、湿度ゆらぎによる影響が大きくなり、S/Nが小さくなるという欠点がある。そこで本発明は、サンプルガス中のにおい成分を適当な水分量で測定することができるにおい測定装置を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、1つ又は複数個のガスセンサと、サンプルガス中のにおい成分を吸着する捕集剤が充填され、におい成分を吸着した後に脱離させてガスセンサに導く捕集部と、捕集部に乾燥ガスを供給する乾燥ガス供給部と、を備えたにおい測定装置であって、捕集部に吸着したにおい成分を脱離させる前に、捕集部に乾燥ガスを供給する時間を調節して、捕集部ににおい成分とともに捕集されている水分を一部脱離させて水分量を調節する制御部を備えるものである。

【0008】 捕集部にサンプルガス中のにおい成分を捕集した後、制御部により乾燥ガス供給部を制御して、捕集部に乾燥ガスを供給する。その乾燥ガス供給時間を制御部により調節することにより、におい成分とともに捕集剤に吸着した水分量をある一定の比率で小さくする。その後、捕集剤に吸着したにおい成分及び水分を脱離させてガスセンサに導く。このようにしてにおい成分と一緒に脱離される水分量を調節することにより、サンプルガス中のにおい成分を適当な水分量で測定することができる。

【0009】

【実施例】 図1は、本発明の一実施例を表す概略構成図である。ガス供給源として、窒素ガスピボンベ1が備えられている。窒素ガスはゼロガス、乾燥ガス又はキャリアガスとして用いられる。サンプルガスを導入する試料吸引口3が三方電磁バルブ5に接続されている。バルブ5には窒素ガスピボンベ1も接続されており、バルブ5は流路を適宜切り換えて、六方ロータリーバルブ7の1つのポートにサンプルガス又は窒素ガスを送る。

【0010】 バルブ5からの流路は、六方ロータリーバルブ7が実線の位置のとき、におい成分を吸着する吸着剤を備えた捕集管（捕集部）9に接続され、破線の位置のとき、三方電磁バルブ11の1つのポートに接続され

る。バルブ 1 1 には、ポンプ 1 3 を介してガス排出口 1 5 につながる流路と、ポンプ 1 3 を介さずにガス排出口 1 5 につながるバイパス流路 1 7 も接続されており、バルブ 1 1 は流路を適宜切り換えて、六方ロータリーバルブ 7 の 1 つのポートをポンプ 1 3 又はバイパス流路 1 7 に接続する。ポンプ 1 3 はサンプルガス吸引時にサンプルガスを吸引し、ガス排出口 1 5 から排出する。捕集管 9 の周囲に、ヒータ 1 9 が備えられており、ヒータ 1 9 は、捕集管 9 の温度を制御する加熱制御部 2 1 に電気的に接続されている。

【0011】窒素ガスポンベ 1 は、六方ロータリーバルブ 7 の 1 つのポートにも直接接続されており、六方ロータリーバルブ 7 が破線の位置のとき、捕集管 9 を介してセンサ部 2 3 に接続され、窒素ガスはキャリアガスとして供給される。六方ロータリーバルブ 7 が実線の位置のとき、窒素ガスは、捕集管 9 を介さずにセンサ部 2 3 に接続され、ゼロガスとしてセンサ部 2 3 に供給される。センサ部 2 3 は、ガス応答特性の異なる導電性高分子センサ、金属酸化物半導体センサなどのにおいセンサを複数個備えている。センサ部 2 3 には、においセンサの温度を制御するヒータが備えられている。センサ部 2 3 の出口側はガス排出口 2 7 に接続されている。

【0012】センサ部 2 3 の各ガスセンサの検出信号は、A/D 変換器（図示略）を介して CPU 2 9 に送られる。バルブ 5、1 1、六方ロータリーバルブ 7、ポンプ 1 3 及び加熱制御部 2 1 は、CPU 2 9 により動作を制御される。この実施例では図示は省略しているが、窒素ガスポンベ 1 から供給される窒素ガスの圧力や流量を調節する機構が流路の適当な位置に配置されている。においセンサとして金属酸化物半導体センサを用いる場合は、酸素供給源が適当な位置に配置されるが、図示は省略されている。本発明を構成する乾燥ガス供給部は、窒素ガスポンベ 1、バルブ 5 及び六方ロータリーバルブ 7 により構成され、本発明を構成する制御部は CPU 2 9 により実現される。

【0013】次に、この実施例の動作を説明する。
(ゼロガス測定) 六方ロータリーバルブ 7 を実線の位置にして、窒素ガスポンベ 1 から、六方ロータリーバルブ 7 を介して窒素ガスを供給してセンサ部 2 3 に供給する。そのときのにおいセンサの検出信号（センサ抵抗値）を CPU 2 9 に送り、ゼロガス測定時のセンサ抵抗値 R_b として記憶する。このとき、バルブ 5 を 2-3 側に接続して、窒素ガスポンベ 1 をバルブ 5 及び六方ロータリーバルブ 7 を介して捕集管 9 に接続し、バルブ 1 1 を 1-2 側に接続して、捕集管 9 を六方ロータリーバルブ 7、バルブ 1 1 及びバイパス流路 1 7 を介してガス排出口 1 5 に接続する。これにより、窒素ガスポンベ 1 から、バルブ 5 及び六方ロータリーバルブ 7 を介して、捕集管 9 に窒素ガスを供給し、その窒素ガスを六方ロータリーバルブ 7、バルブ 1 1 及びバイパス流路 1 7 を介し

て、ガス排出口 1 5 から排出して捕集管 9 のクリーニングを行なっておく。

【0014】(試料ガスの吸引) 六方ロータリーバルブ 7 を実線の位置のまま、バルブ 5 を 1-3 側に接続して、試料吸引口 3 を捕集管 9 に接続し、バルブ 1 1 を 1-3 側に接続して、捕集管 9 をポンプ 1 3 に接続する。ポンプ 1 3 を作動させて、所定のサンプリング流量及びサンプリング時間でサンプルガスを捕集管 9 に吸引し、サンプルガスを所定量の体積だけ捕集管 9 を通過させ、サンプルガス中のにおい成分を捕集管 9 に捕集する。このとき、サンプルガス中の水分も捕集管 9 に捕集される。

【0015】(捕集管内の水分量調節) サンプル捕集後、六方ロータリーバルブ 7 を実線位置のまま、バルブ 5 を 2-3 側に切り換えて、窒素ガスポンベ 1 をバルブ 5 及び六方ロータリーバルブ 7 を介して捕集管 9 に接続し、バルブ 1 1 を 1-2 側に切り換えて、捕集管 9 を六方ロータリーバルブ 7、バルブ 1 1 及びバイパス流路 1 7 を介してガス排出口 1 5 に接続する。そして、CPU 2 9 により窒素ガスの導入時間（乾燥時間）を調節して窒素ガスを捕集管 9 に導入し、捕集管 9 内の水分量を調節する。

【0016】(におい成分の濃縮) 六方ロータリーバルブ 7 を破線位置に切り換えて、窒素ガスポンベ 1 と捕集管 9 を接続し、捕集管 9 とセンサ部 2 3 を接続する。加熱制御部 2 1 によりヒータ 1 9 を加熱して捕集管 9 を急激に加熱し、捕集管 9 の吸着剤に吸着したにおい成分及び水分を吸着剤から熱脱離させる。窒素ガスポンベ 1 により捕集管 9 に所定量の窒素ガスを供給して捕集管 9 からにおい成分を追い出し、センサ部 2 3 に送る。このとき、におい成分を捕集したサンプルガスの体積よりも追出しに使った窒素ガスの体積の方が小さい場合は、サンプルガスは濃縮されたことになって高感度測定が可能となる。なお、逆にその窒素ガスの体積の方が大きい場合は、サンプルガスは希釈されたことになるので高濃度のにおい成分を含むサンプルガスを測定できる。

【0017】(におい成分の検出) センサ部 2 3 に送られたにおい成分を複数個のガスセンサによりそれぞれ検出し、そのセンサ抵抗値 R_s を CPU 2 9 に送る。これらの測定結果を多変量解析にかけ、においの識別を行なう。

【0018】(クリーニング) ヒータ 1 9 による捕集管 9 の加熱を終了した後、センサ部 2 3 の温度を上げてにおいセンサの表面に付着したにおい成分を脱離させる。窒素ガスポンベ 1 から窒素ガスを供給しつづけてセンサ部 2 3 内のガス追出し及びにおいセンサのクリーニングを行なう。

【0019】図 2 は、この実施例を用いて、同じサンプルガスについて乾燥時間を変化させたときの測定結果を表すグラフである。ここでは、においセンサとして金属

酸化物半導体センサを用いた。縦軸はセンサ出力 (10^{-g} (R_s/R_b))、横軸は時間(秒)を表す。サンプルガスとしては、濃度が 20 ppm の酢酸ブチルガスに水を加えて飽和水蒸気にしたものを用いた。また、比較するために、水分濃度が数百 ppb であり、濃度が 20 ppm の酢酸ブチルガス(ドライサンプル)も用いた。飽和水蒸気のサンプルガスについて、捕集管9において成分を捕集した後、窒素ガスの導入を行なわず(乾燥なし)、又は窒素ガスの導入を10秒間、60秒間、90秒間もしくは120秒間行なった。また、ドライサンプルについて、捕集管9において成分を捕集した。そして、において成分の捕集後から120秒後にヒータ19により加熱を開始した。

【0020】図2に示されるように、乾燥なしのデータ(実線)と10秒乾燥のデータ(破線)については、水分によるセンサ出力が現われている(図中の楕円で囲まれた部分参照)。また、60秒乾燥のデータ、90秒乾燥のデータ、120秒乾燥のデータ及びドライサンプルのデータは、ほぼ重なって表示され、センサ出力のピーク位置もほぼ同じ位置となっているが、乾燥なしのデータと10秒乾燥のデータについては、それぞれ異なる位置にピーク位置が表示されている。このように、乾燥時間を変えることによって、センサ出力波形やピーク位置を制御できることがわかる。

【0021】また、複数個のにおいてセンサの測定結果を主成分分析にかけ、二次元圧縮処理をして、においてマップ上にプロットする方法がある。その方法では、においてマップは例えば次のように作成される。例えばセンサを6個用い、それぞれのセンサから1個の出力を得るとすると、各測定データ点は6次元のベクトルとみなすことができる。その場合、6次元空間上に点在する各測定データ点が一番ばらついている方向に主成分第1軸をとり、それに直交した各測定データ点が一番ばらついている方向に主成分第2軸をとり、主成分第1軸と第2軸でできる平面に各測定データ点を投影する。そして得られたものが、においてマップである。

【0022】図3は、この実施例を用いて主成分分析を行なった際のにおいてマップである。サンプルガスとして、乾燥した酢酸ブチルガス、飽和水蒸気状態の酢酸ブチルガス、乾燥したブタノールガス及び飽和水蒸気状態のブタノールガスを用いた。また、飽和水蒸気状態のサンプルガスについては、捕集管において成分を捕集した後、5秒間、10秒間又は60秒間のいずれかの時間で窒素ガスによる乾燥工程を行なった。

【0023】図3に示されるように、酢酸ブチル及びブタノールのいずれについても、サンプルガス中の水分を完全に除去した60秒乾燥と乾燥したサンプルガスのプロット位置は同じ位置になり、湿度の差は現われないが、水分の除去が不完全な5秒乾燥及び10秒乾燥のプロット位置は異なった位置になる。また、乾燥工程を行

なわない場合には、サンプルガスの質の差よりも湿度の差が支配的となると考えられる。このようなことから、サンプルガスの水分量を調節していかなければ、においを識別しているとは言えないことがわかる。しかし、捕集したにおいて成分を完全に乾燥させて水分の影響を全くなくさせると、官能との相関がとれなくなってしまう。そこで、この実施例では、捕集したにおいて成分の乾燥時間を制御してサンプルガス中のにおいて成分を適当な水分量で測定することにより、においに対してより人間に近い識別を行なうことができる。

【0024】この実施例では、乾燥時間を制御することにより水分量を調節しているが、ガスセンサの応答特性及び捕集管の捕集特性によっては、センサ応答に支配的となるにおいて成分をある程度除去することもできる。例えばにおいてセンサとして金属酸化物半導体センサを用い、捕集剤として炭素系のものを用いた場合、炭素がない硫化水素や、炭素数の小さいアルコールなど、センサ応答に支配的となる成分は捕集されにくいくことから、それらの影響を抑えて、その他の成分も検出ができるようになる。

【0025】この実施例では、本発明を金属酸化物半導体センサを用いたにおいて測定装置に適用しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子センサ、又は水晶振動子やSAWデバイスの表面にガス吸着膜を形成したセンサを用いたにおいて測定装置にも適用することができる。また、この実施例では捕集部として1つの捕集管を備えているが、捕集特性の異なる複数個の捕集管を備えてもよい。

【0026】

【発明の効果】本発明のにおいて測定装置では、制御部により、捕集部に乾燥ガスを供給する時間を調節して、捕集部に捕集されたにおいて成分と同時に脱離される水分量を調節するようにしたので、サンプルガス中のにおいて成分を適当な水分量で測定することができ、ガスセンサの水分に対する感度特性を人間の官能に近付けることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例を表す概略構成図である。

【図2】 同実施例を用いて、同じサンプルガスについて乾燥時間を変化させたときの測定結果を表すグラフである。

【図3】 同実施例を用いて主成分分析を行なった際のにおいてマップである。

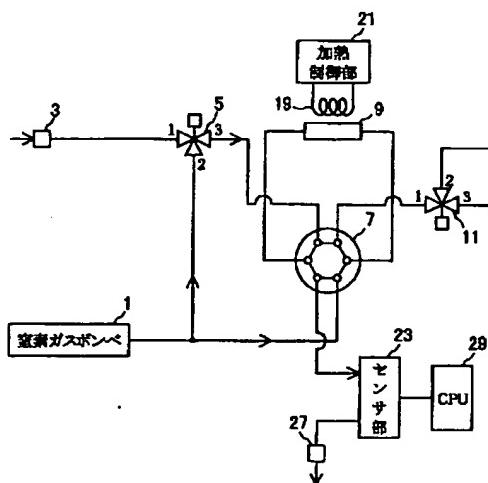
【符号の説明】

- 1 窒素ガスポンベ
- 3 試料吸引口
- 5, 11 三方電磁バルブ
- 7 六方ロータリーバルブ
- 9 捕集管
- 13 ポンプ

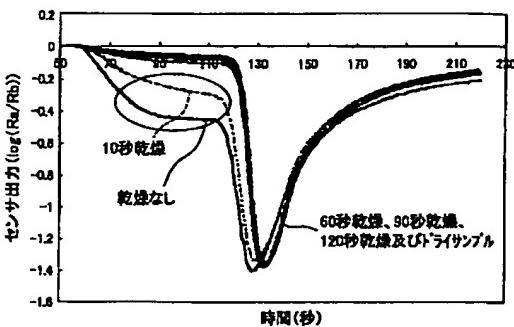
15, 27 ガス排出口
17 バイパス流路
19 ヒータ

21 加熱制御部
23 センサ部
29 CPU 29

【図 1】



【図 2】



【図 3】

